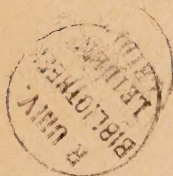


Chromatographische Untersuchungen an Aluminiumoxyd

(Auszug)



Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich - Alexander - Universität Erlangen
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
vorgelegt von

Günter Roscher
aus Buchholz

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen



Tag der mündlichen Prüfung: **11. November 1959**

Dekan:	Universitätsprofessor	Dr. W. Specht
Berichterstatter:	Universitätsprofessor	Dr. G. Hesse
Berichterstatter:	Universitätsprofessor	Dr. O. Dann

Chromatographische Untersuchungen an Aluminiumoxyd

I.

Zur Kennzeichnung von chromatographisch verwertbarem Al_2O_3 wurden von Brockmann und Schodder (1) unter Verwendung von sechs Azofarbstoffen fünf verschiedene Aktivitätsstufen definiert, die durch entsprechende Zonenbilder bei der Filtration der Farbstofflösung über Al_2O_3 charakterisiert sind. Die einzelnen Aktivitätsstufen genügen folgendem Schema:

Aktivitätsstufe	I	II	III	IV	V
Testlösung	1	2	3	4	5
obere Zone	Methoxy- azobenzol	Sudangelb	Sudanrot	Aminoazoben- zol	Hydroxy- azobenzol
untere Zone	Azobenzol	Methoxy- azobenzol	Sudangelb	Sudanrot	Aminoazo- benzol

Da sich die präparative Darstellung der einzelnen Aktivitätsstufen nach Brockmann und Schodder schwierig gestaltet, wurden von der Firma Woelm/Eschwege durch Hesse (2), Daniel und Wohlleben entwickelte Al_2O_3 -Sorten (alkalisch, neutral, sauer) der definierten Aktivitätsstufe I, aus der sich durch die folgenden Wasserzusätze alle anderen Aktivitätsstufen herstellen lassen, in den Handel gebracht.

Aktivitätsstufe: I	Wasserzusatz	0 %
II		3 %
III		6 %
IV		10 %
V		15 %

Die chromatographische Aktivität von reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird fast ausschließlich durch den Wassergehalt bestimmt, sie könnte also auch durch seine direkte Messung (Glühverlust, Titration mit K.Fischer-Lsg.) ermittelt werden. Da die zu Aktivitätsmessungen verwendeten Methoden (1)(3)(4)(5) zeitraubend sind, haben wir versucht, anhand von Anfärbungen oder Farbbänderungen die bei der Adsorption bestimmter Substanzen nach Untersuchungen von Weitz und Schmidt (6), Kröhnke u. Groß (7) auftreten und nach Angaben von de Boer (8) verschiedenen sind gegen wasserfreies bzw. wasserhaltiges Al_2O_3 , eine Schnellbestimmung der Aktivität von Aluminiumoxyd durchzuführen. Von den in großer Zahl angegebenen Stoffen war dest. Triphenylchlormethan am besten geeignet. Werden auf eine in ein Reagenzglas geschüttete Probe Al_2O_3 einige ml der entsprechenden Prüflösung (Tabelle) gegossen, so zeigt

z.B. Aktivitätsstufe I ($+ < 0,3\% \text{ H}_2\text{O}$) am oberen Rand eine intensive Gelbfärbung, während Aktivitätsstufe I $+ 0,3\%$ Feuchtigkeit keine Anfärbung mehr aufweist. Die Lösung B.) hat in der gleichen Weise einen Anfärbungsbereich für die Aktivitätsstufen I u. II. Analog ließen sich durch höhere Triph. chlorm. konz. auch die niederen Aktivitätsstufen in den Anfärbungsbereich einbeziehen; genaue Austestungen im Schnellversuch sind jedoch nicht möglich, weil das Maß der auftretenden Gelbfärbung bereits merklich von den Versuchsbedingungen (Verhältnis Al_2O_3 -Menge/aufgegossenes Farbstofflsg.volumen) abhängt.

Zur Identifikation der Aktivitätsstufe I		II
	Al_2O_3 -sauer 0,020gr./100ml	B) 1,5gr./100ml
Triphenylchlormethankonz.	neutral 0,0625 "	1,75 "
	basisch 0,100 "	1,75 "
Lösungsmittel:	Cyclohexan	absol. Benzol

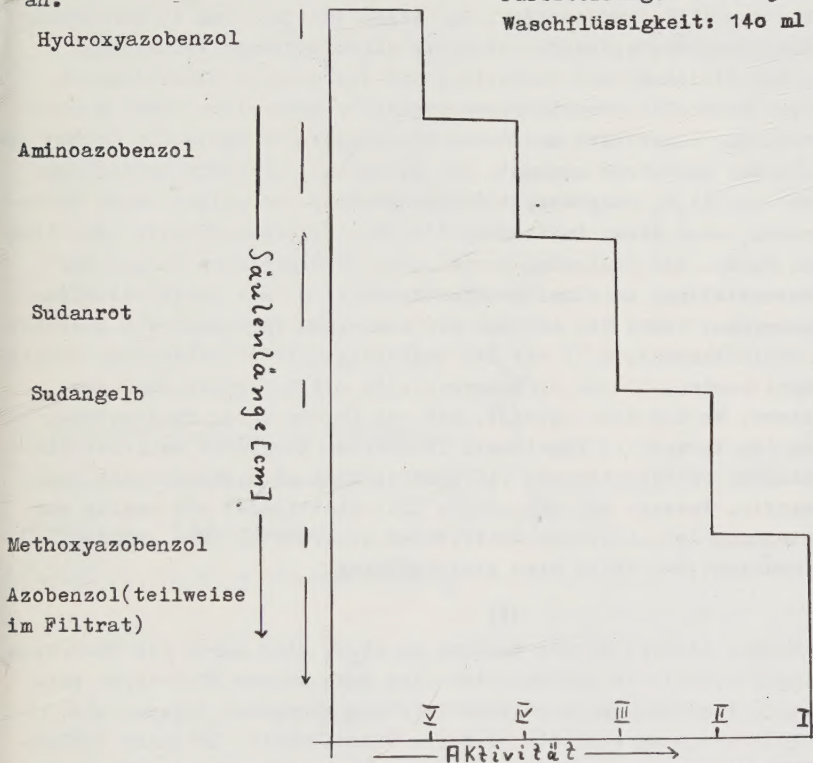
II.

Wie der Versuch zeigt, ist es unmöglich, alle sechs der Brockmannschen Testfarbstoffe an einer der fünf Aktivitätsstufen in definierte Zonen aufzuteilen; dies ist nur durchführbar mittels einer Säule, deren Aktivität in der Richtung von oben nach unten zunimmt; eine solche wurde erstmals von J. Porath (9) beschrieben, der Erbsenwurzelextrakte an einer Säule trennte, in der einzelne Schichten eines Aktivkohle-Celite-Gemisches, welche vorher mit einer äthanolischen Stearinsäurelösung von jeweils bestimmter Konzentration behandelt wurden, übereinandergefüllt waren. Zum Zwecke der Testfarbentrennung haben wir in der gleichen Weise in eine Säule (lichte Weite etwa 1,5 cm) je ca. 6 cm starke Schichten von verschieden desaktiviertem Al_2O_3 -Woelm gefüllt in der Reihenfolge der Aktivitätsstufen von I-V von unten nach oben; Aufpipettieren von 10 ml Testlösung, die alle sechs Farbstoffe enthielt und Entwicklung der Chromatogramme mit 140 ml Lösungsmittel ergab Anordnung der einzelnen Farbzonen wie Diagramm S. 3 zeigt.

Die Anordnung der Farbstoffe ergibt sich wie bei der Austestung der einzelnen Aktivitätsstufen beschrieben (1). Im Falle eines Substanzgemisches mit nicht so genau abgestuften Adsorptionsaffinitätsunterschieden wie sie die Testfarbstoffe zeigen, sollten sich bessere Trenneffekte mittels einer Säule erzielen lassen, deren Aktivität von oben nach unten nicht stufenweise sondern kontinuierlich zunimmt. Zur Darstellung einer solchen versuchten

Die Striche links neben
der Säulenlänge geben die
Länge der einzelnen Farbzonen
an.

Säulenlänge: 37 cm
lichte Weite: 1,6 cm
 Al_2O_3 - Menge: 75 gr.
Farbstofflsg.: 10 ml je 4 mg
Waschflüssigkeit: 140 ml



wir zunächst eine berechnete Menge Wasser mittels eines Lösungs-
mittels in ein Chromatographierohr, das mit Al_2O_3 -Woelm-I gefüllt
war, einzutragen. Die Wasseradsorption und damit die Desaktivierung
des Al_2O_3 erfolgte für jedes Lösungsmittel verschieden und auch bei
Änderung der Filtriergeschwindigkeit nicht in der erwünschten Weise;
Ansätze zu einer Wasseradsorption in Gradientenform ergaben sich
lediglich bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel für das ein-
zutragende Wasser. Die erwartete Verteilung des Desaktivierungs-
wassers erreichten wir durch Einsaugen in die Säule mit einem Gas-
strom. Bei kürzeren Säulen (bis ~35cm) konnte das Wasser unter Heizung
eingedampft werden, bei längeren (bis ~80 cm) brachte nur das

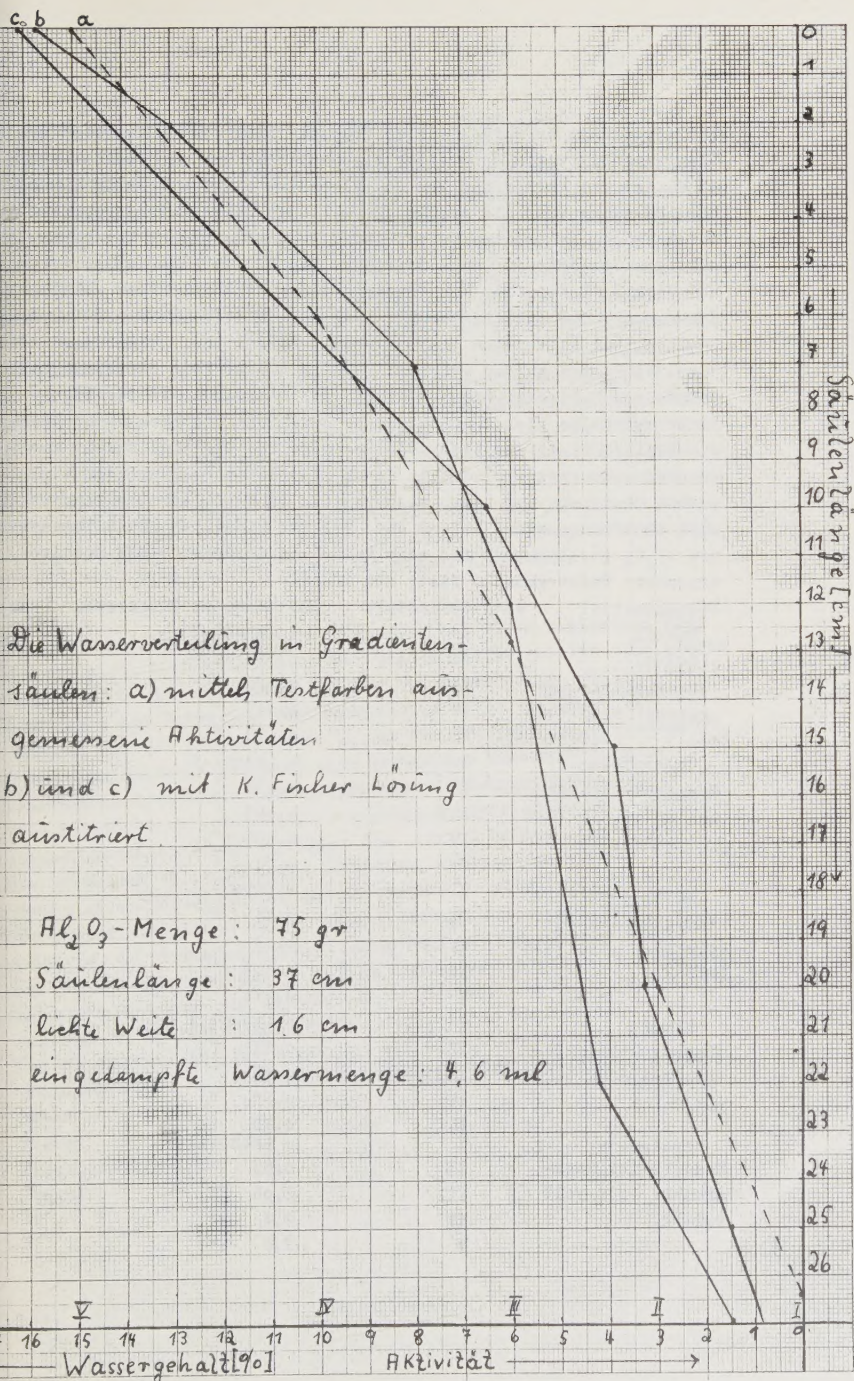
Eindunsten des Wassers bei Zimmertemperatur eine graduierte Desaktivierung. Zur Darstellung der Gradientensäule wurde in ein unten ausgezogenes Glasrohr das Al_2O_3 wie üblich eingefüllt und oben ein vorher mit verd. Kobaltchloridlösung getrockneter blauer Wattepfropfen aufgedrückt, der bei Umkehren der Säule ein Zurückfallen des Al_2O_3 verhinderte. Auf einen zweiten etwa 15 cm darüber befindlichen Wattepfropfen wird die einzudampfende Wassermenge (die bei gleichmäßiger Verteilung auf das gesamte Aluminiumoxyd bis zur Stufe III desaktivieren würde) in Form einer verd. Kobaltchloridlsg. pipettiert und durch die umgekehrte Säule ein vorher getrockneter Luftstrom gesaugt. Ist alles auf der Watte befindliche Wasser ins Al_2O_3 eingedampft (eingedunstet), so zeigen beide Wattepfropfen, nach deren Entfernung die Säule gebrauchsfertig ist, eine blaue Farbe. Die folgenden graphischen Darstellungen zeigen die Wasserverteilung in einer Gradientensäule: a) mit Testfarbstoffen ausgemessen, wobei die Anfänge der einzelnen Farbzonen (in Analogie zur Schichtensäule S.3) mit den zugehörigen Aktivitätsstufen identifiziert wurden, b) und c) Wasseranteile mit K.Fischer-Lsg. aus- titriert. Es hat sich gezeigt, daß bei Lagern einer Gradientensäule (im Versuch 12 Tage) kein isothermer Ausgleich zu einer einheitlichen Aktivitätsstufe (in unserem Fall nach Maßgabe des eingedampften Wassers zur Akt. Stufe III) stattfindet wie analog zur Darstellung der einzelnen Aktivitäten zu erwarten wäre, sondern der Gradient der Säule wird gleichmäßiger.

III.

Die starke Adsorption des Wassers an Al_2O_3 wird durch die HO-Gruppe bedingt(10)(11), es sollten sich also auch andere HO-Gruppen enthaltende Verbindungen zur Desaktivierung verwenden lassen; als geeignet erwiesen sich die niederen Polyalkohole. In einer Schichtensäule wie S.2 beschrieben ergab sich etwa die gleiche Verteilung der Testfarbstoffe wie dort mit Glycol bzw. Glycerin als Desaktivierungsmittel durch folgende Zusätze:

Aktivitätsstufe	Wasser	Glycol	Glycerin
I	-	-	-
II	3%	3,1%	3,5%
III	6%	3,5%	4,1%
IV	10%	4,1%	5%
V	15%	5,5%	6,8%

Die Desaktivierung mit Glycol bzw. Glycerin erfolgt wie bei der Wasserdesaktivierung, wegen der höheren Siedepunkte müssen jedoch



die geschlossenen Gefäße auf 90 (Glycol) bzw. 110° (Glycerin) erhitzt werden; wegen spezieller Eigenschaften des so desaktivierten Al_2O_3 ist die Verwendung von Polyalkoholen nicht allgemein anwendbar. Versuche über die Auswaschbarkeit der Desaktivierungsmittel durch absol. Solventien haben, unter Berücksichtigung der gegenseitigen Löslichkeit (Bsp. Löslichk. von H_2O in Äther 8,2gr./1l, von Glycol 14,4gr./1l, von Glycerin 1,8gr./1l) leichtere Elution von Wasser, für das die Verhältnisse quantitativ untersucht wurden, ergeben. Bei Filtration von 1 l absol. Benzol bzw. Äther über 30gr. Al_2O_3 - V wurden 416 bzw. 3240 mg Wasser (die Bestimmung erfolgte mit K.Fischer-Lsg.) eluiert. Das Restwasser in der Al_2O_3 -Säule verteilte sich kontinuierlich zunehmend von oben nach unten. Die Eluierbarkeit des Adsorptionswassers und die Möglichkeit zur Trocknung feuchter Solventien durch Filtration über aktives Al_2O_3 machen deutlich, daß jedem Wasseranteil im Al_2O_3 ein Gleichgewichtswert im Lösungsmittel entspricht. Für die einzelnen Aktivitätsstufen des Al_2O_3 stellten wir für eine Reihe von Lösungsmitteln die isotonischen Wassergehalte fest, sie lauten:

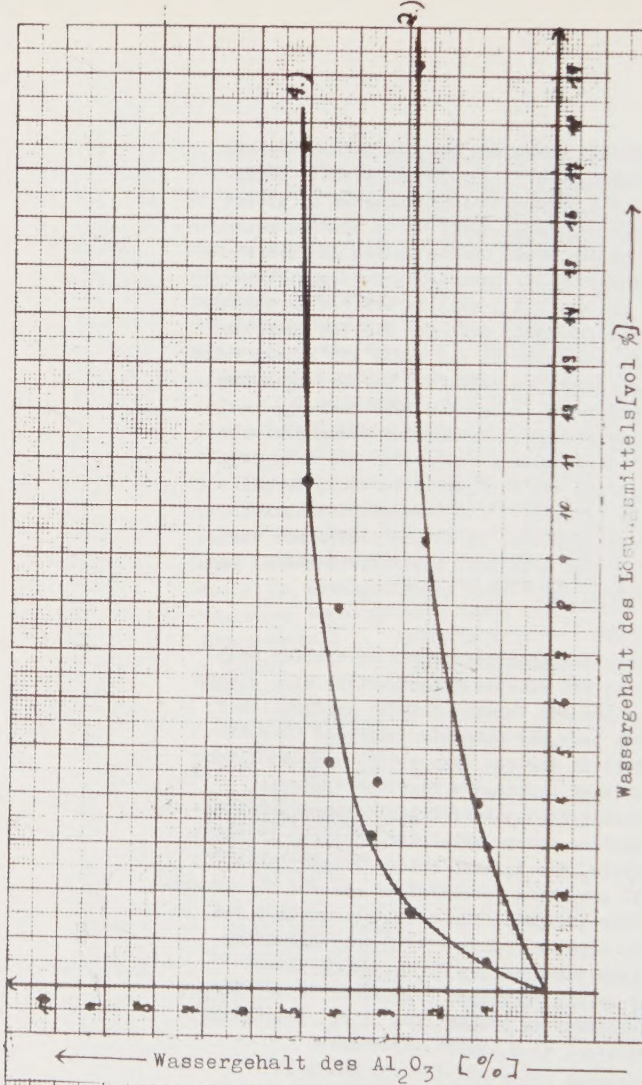
Lösungsmittel	Aktivitätsstufe	isotonischer Wassergeh.	Temp.
Benzol	I	- (absol.)	20°C
(Toluol)	II	0,012 vol%	"
Wassersättigungs-	III	0,036 "	"
grenze: 0,051 vol%	IV	0,043 "	"
T=21°C (0,049 vol%)	V	0,045 "	"
Chloroform	I	- (absol.)	"
Wassersättigungsgren-	II	0,036 "	"
ze: 20°C: 0,115 vol%	III	0,083 "	"
24°C: 0,125 "	IV	0,098 "	"
	V	0,11 "	"
Methylenchlorid	I	- (absol.)	"
Wassersättigungs-	II	0,05 "	"
grenze: 0,194 vol%	III	0,13 "	"
T=21°C	IV	0,154 "	"
	V	0,174 "	"
Äther	I	- (absol.)	"
Wassersättigungs-	II	0,15 "	"
grenze: 0,82 vol%	III	0,55 "	"
T=21°C	IV	0,73 "	"
	V	0,75 "	"
Essigester	I	- (absol.)	"
Wassersättigungs-	II	0,57 "	"
grenze: 2,76 vol%	III	2,06 "	"
T=21°C	IV	2,4 "	"
	V	2,6 "	"

Die Werte des Toluols stimmen mit denen des Benzols nahezu überein. Für Benzin (0,004), Petroläther(0,0044), Cyclohexan(0,004), Tetrachlorkohlenstoff(0,013) sind die Wassersättigungsgrenzen zu klein, um noch genaue Werte ermitteln zu können. Obige Werte sind an neutralem Al_2O_3 gemessen, für basisches und saures gelten die gleichen. Da sich die Wassersättigungsgrenzen für Benzol-Chloroformgemische (untersucht wurden Gemische 3:1 und 1:1) additiv aus den Werten der Komponenten zusammensetzen, ist gleiches auch für die isotonischen Werte zu erwarten. Für Aceton und Propanol als erste mit Wasser vollkommen mischbare Glieder der elutropen Reihe(12) wurden wegen der für eine Titration mit K.Fischer-Lsg. zu großen Wasseranteile lediglich an Hand von Dichtevergleichen im Pyknometer Gleichgewichtswerte im Sinne einer Adsorptionsisotherme ermittelt. Die folgenden Kurven zeigen, daß die Verwendung von Al_2O_3 -Aktivitäten unterhalb III (IV,V) für Aceton bzw. II (III,IV,V) für n-Propanol zwecklos sind, weil auch bei hohen Wassergehalten im Aceton (Propanol) das Al_2O_3 kaum mehr als 5% (3%) Wasser aufnimmt; gegenüber Methanol und Äthanol wird jede Desaktivierung mit Wasser hinfällig.

IV.

Bei der Absolutierung feuchter Lösungsmittel durch Filtration über aktives Al_2O_3 beobachteten wir bei einigen Flüssigkeiten eine starke Erwärmung. Da der Wärmeeffekt bei der Chromatographie empfindlicher Substanzen von Bedeutung sein kann, wir außerdem Aufschluß über die Stellung einiger Lösungsmittel in der von Trappe (12) aufgestellten elutropen Reihe-(angeordnet nach wachsendem Elutionsvermögen: Petroläther-Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff-Trichloräthylen-Toluol-Benzol-Methylenchlorid-Chloroform-Äther-Essigester-Aceton-n-Propanol-Äthanol-Methanol-Wasser-Pyridin, die letzten beiden Glieder sind von Brockmann(13) angefügt)-erhofften, ermittelten wir die Benetzungswärmen aller Lösungsmittel der el. Reihe für alle Aktivitätsstufen. Für einige Solventien wurden bereits früher (14) Benetzungswärmen gemessen, an chromatographisch verwertbarem Al_2O_3 jedoch zuerst von B.P. Müller (3), der zu seinen Versuchen (gemessen wurden Äther, Chloroform, Hexan und Petroläther an hochaktivem Al_2O_3 , Petroläthergemische an mehreren Aktivitäten) Al_2O_3 -Merck verwendete. Die Wärmetönung bei der Benetzung von Al_2O_3 -I-Woelm neutral:

Lösungsmittel	gemessene Wärmetönung 41ml Legm./50gr. Al_2O_3 -I (Koal)
Benzin	0,085
Toluol	0,127
Trichloräthylen	0,132
Benzol	0,134



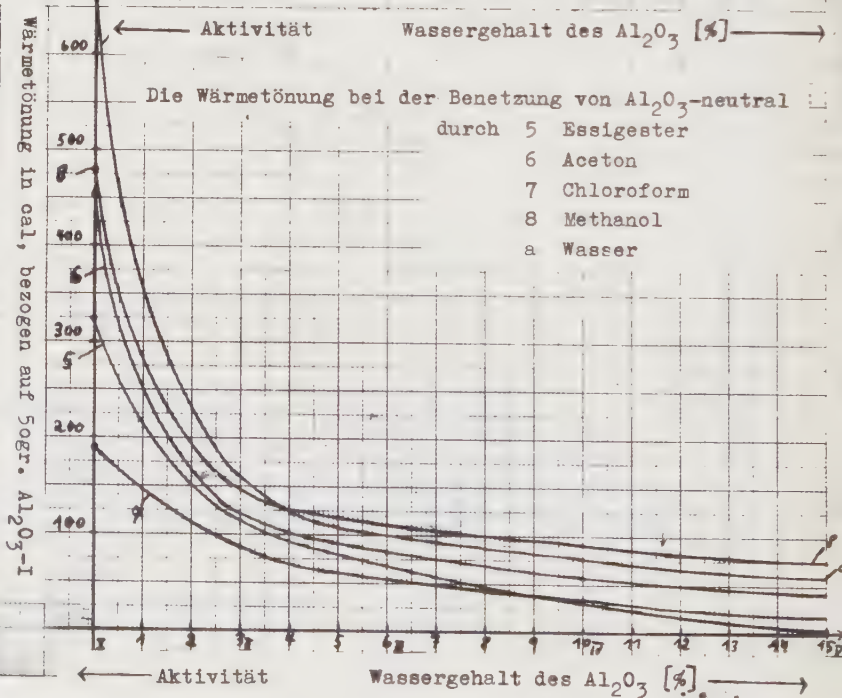
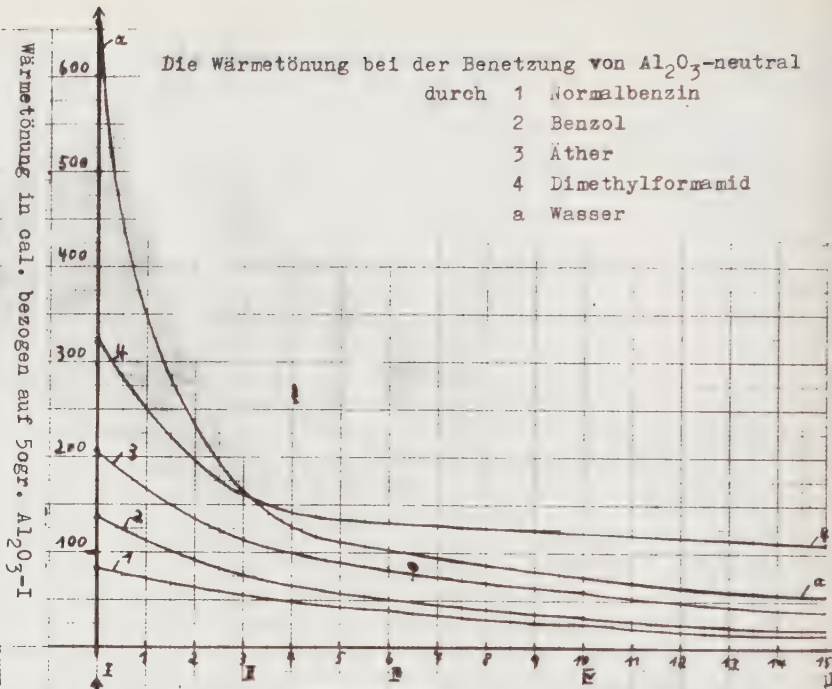
Adsorptionsisotherme von Wasser an Al_2O_3 -Woelm neutral
in 1.) Aceton 2.) n-Propanol
 $T \sim 20^\circ\text{C}$

Methylenchlorid	0,180
Chloroform	0,190
Äther	0,205
Dimethylformamid	0,322
Essigester	0,324
Pyridin	0,374
n-Propanol	0,435
Aceton	0,453
Äthanol	0,470
Methanol	0,480
Formamid	0,492
Glycol	0,509
Wasser	0,660

Die Wärmetönungen bei der Benetzung der niederen Aktivitätsstufen (die abhängig sind vom Verhältnis Lösungsmittelmenge/ Al_2O_3 -Menge, da sie sich komplex zusammensetzen) sind aus den folgenden graph. Darstellungen ersichtlich. Allgemeine Angaben (12)(13), nach denen das Lösungsvermögen für Wasser, die Dielektrizitätskonstante und die Benetzungswärme in der eluotropen Reihe von oben nach unten zunehmen, gelten mit Einschränkungen, so hat Methylenchlorid ein größeres Aufnahmevermögen für Wasser als Chloroform, Aceton zeigt an Al_2O_3 eine größere Benetzungswärme als n-Propanol. Von Ebert und Langhammer (11) wird bereits auf die unrichtige Stellung des Pyridins in der el. Reihe auf Grund eines Trocknungsversuchs (verwendet wurde Al_2O_3 -CWD von VEB Chemie Werk Greiz-Dolau, maximale Trocknungsgrenze für Pyridin: 0,04%) und der Dielektrizitätskonstante hingewiesen. An Al_2O_3 -I-Woelm ermittelten wir als maximale Trocknungsgrenze 0,02 vol% H_2O im Pyridin, auch ein Vergleich der Benetzungswärmen deutet auf eine andere Stellung des Pyridins in der eluotropen Reihe hin. Die Benetzungswärme des Glycols an Al_2O_3 ist kleiner als die des Wassers, direkte Vergleiche Äquimolarer Glycol/Wasser Gemische ergaben aber eine bevorzugte Adsorption des Glycols. Unter Berücksichtigung von Benetzungswärme, Lösungsvermögen für Wasser und Trocknungsgrenze bei der Filtration über aktives Al_2O_3 (die uns als sicherstes Kennzeichen für die Stellung eines Lösungsmittels in der eluotropen Reihe erscheint; doch läßt sich ein für alle Fälle gültiges Kriterium nicht finden, weil bei der Adsorption aus Lösungen die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Adsorbendum von großem Einfluß ist (11)(13)(2)) ergibt sich folgende Anordnung der einzelnen Solventien nach wachsendem Elutionsvermögen (übereinanderstehende Glieder gleichwertig, eingeklammerte unsicher):

Benzin
 Petroläther - Tetrachlorkohlenstoff-
 Cyclohexan
 Hexan

Trichloräthylen
 Toluol

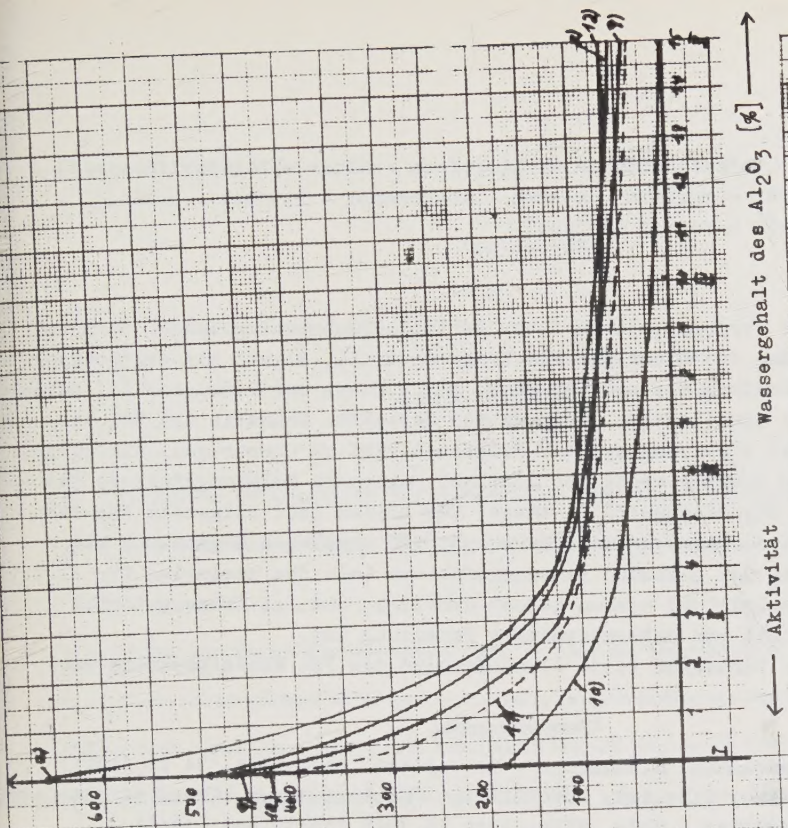


Die Wärmetönung bei der Benetzung
 von Al_2O_3 -Woelm-neutral durch:

- 9) Formamid
- 10) Methylenchlorid
- 11) n-Propanol
- 12) Äthanol

a) Wasser

Wärmetönung in cal, bezogen auf 50gr. Al_2O_3 -I



← Aktivität Wassergehalt des Al_2O_3 [%] →

Benzol - Methylenchlorid - Chloroform - Äther -(Dimethylformamid) - Essigester - Pyridin - Aceton - n-Propanol - Äthanol - Methanol - (Formamid) - Wasser - Glycol (Glycerin)•

V.

Es wurde versucht, die mittels Verteilungschromatographie(15) unter Verwendung von Kieselgur als Trägermaterial, Glycol als stationärer und Chloroform als mobiler Phase von G.Hesse und F.Brunner(16) durchgeführte quantitative Trennung der Herzgifte Calactin und Calotropagenin auf Aluminiumoxyd als Trägermaterial zu übertragen; die quant. Trennung mißlang wegen des geringen maximalen Beladungsfaktors (Verhältnis Glycolmenge/ Al_2O_3 -Menge) für Glycol (od. allgemein für die stationäre Phase) an Aluminiumoxyd; die ähnlichen Ergebnisse bei Anwendung des gleichen Beladungsfaktors (wie des maximalen für Al_2O_3) für Kieselgur(16) machen jedoch deutlich, daß das Trägermaterial prinzipiell von untergeordneter Bedeutung ist.

Zu allen Versuchen wurde Aluminiumoxyd der Fa. Woelm/Eschwege verwendet.

Literaturangaben

- (1) H.Brockmann, H.Schodder - Ber. dtsh. chem. Ges. 74 73 (1941)
- (2) G.Hesse, I.Daniel, G.Wohlleben - Ztschr. Angew. Chem. 64 104 (1952)
- (3) B.P.Müller - Helv. chim. Acta 26 1945 (1943) 404 (1944)
- (4) W.Trappe - Biochem. Ztschr. 305 150 (1940)
- (5) Valentin, Kirchübel - Arch. Pharmac. 284 114 (1951)
- (6) E.Weitz, F.Schmidt - Ber. dtsh. chem. Ges. 72 1740 2099 (1939)
- (7) Kröhnke, Groß - Ber.dtsch. chem. Ges. 92 36 (1959)
- (8) I.H.de Boer - Ztschr. Angew. Chem. 13 388 (1958)
- (9) J.Porath - Ark. Kemi 7 535 (1954)
- (10) A.Eucken - Die Naturwissenschaften 34 374 (1947)
- (11) G.Ebert, G.Langhammer - Ztschr. phys. Chem.(Ost) 207 39 (1957)
- (12) W.Trappe - Biochem. Ztschr. 306 316 (1940)
- (13) H.Brockmann - Ztschr. Angew. Chem. 59 202 (1947)
- (14) Gurwitsch - Kolloid Ztschr. 32 154 (1923)
- (15) A.Martin, R.Synge - Biochem. J. - 35 1358 (1941)
- (16) F.Brunner - Diplomarbeit Erlangen 1959

Lebenslauf

Am 25. Dezember 1932 wurde ich, Günter Roscher als zweiter Sohn des kaufm. Angestellten Albert Roscher und seiner Ehefrau Elisabeth Roscher geb. Lorenz zu Buchholz im Erzgebirge geboren.

1938 — 1942 besuchte ich die Volksschule, 1942 — 1945 die Hauptschule in Buchholz. 1946 trat ich in die Oberrealschule für Jungen in Annaberg ein. Die politischen Nachkriegsereignisse brachten 1950 meine Übersiedlung nach Schwabach / Mfr. mit sich, wo ich 1951 an der Aufbauschule die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1951 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Erlangen. Nach dem Vordiplom 1955 und dem mündlichen Teil der Diplomchemiker — Hauptprüfung im Januar 1957 begann ich am Institut für organische Chemie der Universität Erlangen mit der Diplom — u. vorl. Arbeit, die ich im Juli 1959 beendete,

